

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-262119

(P 2 0 0 1 - 2 6 2 1 1 9 A)

(43) 公開日 平成13年 9 月26日 (2001. 9. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09K 3/00	104	C09K 3/00	104 Z 4C083
A61K 7/42		A61K 7/42	4G002
C01G 9/00		C01G 9/00	B 4G047
23/00		23/00	C 4J002
49/00		49/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-69796 (P 2000-69796)

(22) 出願日 平成12年 3 月14日 (2000. 3. 14)

(71) 出願人 391001664

株式会社海水化学研究所

福岡県北九州市八幡西区下畑町16番11号

(72) 発明者 宮田 茂男

福岡県北九州市八幡西区下畑町16-11

(74) 代理人 100086128

弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収剤およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 1次粒子が超微粒子であって、しかも超微粒子の欠点である、凝集し易く、分散性と伸びすべりが悪い問題を克服し、樹脂および化粧品に有用な、透明性と紫外線吸収性および安全性に優れた新規な紫外線吸収剤を提供する。

【解決手段】 下記式 (1)

$(Zn)_{1-x}M^{1+}_{x-\delta}O$

(式中、 $M^{1+}$ はAl, Fe, Ce, Ti等の3価金属を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値を示し、 $\delta$ はカチオン格子欠陥を示す) で表わされ、且つ、平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である酸化亜鉛系固溶体を有効成分とする紫外線吸収剤および該紫外線吸収剤を配合した耐紫外線性樹脂組成物および日焼け止め化粧料。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記式(1)



(式中、 $M^{x+}$ はAl、Fe、Ce、Ti等の三価金属を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数を示し、 $\delta$ はカチオン格子欠陥を示す)で表され、かつ平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である酸化亜鉛系固溶体を有効成分とすることを特徴とする紫外線吸収剤。

【請求項2】 式(1)の固溶体表面が、Fe、CeおよびTiの酸化物の少なくとも一種でコーティングされていることを特徴とする請求項1記載の紫外線吸収剤。

【請求項3】 固溶体の表面が、高級脂肪酸類、アニオン系界面活性剤、リン酸エステル、フッ素系コーティング剤、シラン系、チタン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤および多価アルコールと脂肪酸のエステルからなる群から選ばれた親油性表面処理剤の少なくとも一種で表面処理されていることを特徴とする請求項1または2記載の紫外線吸収剤。

【請求項4】 100重量部の樹脂が、 $0.01 \sim 10$ 重量部の下記式(1)



(式中、 $M^{x+}$ はAl、Fe、Ce、Ti等の三価金属を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数を示し、 $\delta$ はカチオン格子欠陥を示す)で表され、かつ平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である請求項1記載の酸化亜鉛系固溶体を含有することを特徴とする耐紫外線性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2または3記載の酸化亜鉛系固溶体を有効成分として含有することを特徴とする日焼け止め化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な紫外線吸収剤、該紫外線吸収剤を配合した耐紫外線性樹脂組成物および日焼け止め化粧料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチック、ゴム、繊維等の有機高分子化合物(以下樹脂ともいう)は大量に消費されている。これらは光に当たると、紫外線により物性が劣化する。そのため紫外線吸収剤を添加して、耐紫外線性を付与している。また、人間の皮膚も紫外線により細胞の破壊等が生じ、光線過敏性皮膚炎、悪性腫瘍などの発生を誘発する。また老人性皮膚の発生を助長する。これらを防止するものとして、紫外線吸収剤を配合した日焼け止め化粧料も市販されている。

【0003】紫外線吸収剤には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の有機化合物系と、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機化合物系とがある。有機化合物系は透明性が良く、紫外線吸収性も優れている。このた

め、樹脂にはほとんどこのタイプが使用されており、また使用量も多い。これに対し無機化合物系は透明性が悪く、紫外線吸収性も有機化合物系に比べて劣っている。このため、樹脂に使用されることは少ない。しかし安全性が高いため、主として日焼け止め化粧料に使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】生活水準が向上し、平均寿命も延びてきた近年、製品の安全性に対する要求もますます高まってきている。安全性とは、換言すると、無毒性～低毒性であると共に、環境ホルモンに該当しない等のことである。安全性の要求は、紫外線吸収剤も例外ではない。前述の有機化合物系紫外線吸収剤は、毒性とか環境ホルモンに該当する問題が指摘されている。他方、無機化合物系紫外線吸収剤は、安全ではあるが、透明性が悪く、樹脂中での分散性にも問題があるため、樹脂には使用し難いという問題がある。最近、酸化亜鉛と酸化チタンの微粒子が開発され、日焼け止め化粧料に使用され始めた。しかし微粒子化により、凝集性が強くなり分散性が悪化するとともに、伸びが悪く、使用性が悪化し、さらに光触媒活性による耐光性の減少などの新たな問題が出てきた。

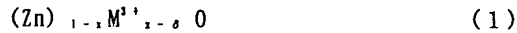
【0005】太陽スペクトルは、紫外線領域( $290 \sim 400 nm$ )、可視領域( $400 \sim 760 nm$ )と近赤外線領域( $> 760 nm$ )とに分けられる。紫外線領域は、さらにUVA領域、UVB領域およびUVC領域に分けることができる。UVB領域は $290 \sim 320 nm$ に及び、皮膚の日焼けに最も大きな影響を及ぼす領域である。UVC領域は $200 \sim 290 nm$ の範囲であり、この領域の紫外線は地球をとりまくオゾン層によって吸収されるため、地表に到達することはない。UVA領域は $320 \sim 400 nm$ の範囲である。UVA領域は日焼けを生じさせるが、日焼けさせる力はUVB領域よりも小さい。例えばUVA領域の紅斑惹起力は小さく急性な炎症を引き起こすことはない。このため、従来UVB領域の紫外線を遮断する日焼け止め剤が使用されてきた。このような日焼け止め剤の使用により、観察によりわかるような日焼けの発生が遅れるため、長時間太陽光に当たることとなりがちである。UVA領域の紫外線は、皮膚に浸透し、損傷を与えるものであることが近年知られてきた。すなわちUVA領域の紫外線は、年々発生する皮膚ガンの $30 \sim 40\%$ の主原因であるとも云われている。またUVA領域の紫外線は、UVB放射線により損傷を受けた細胞を治療する酵素を抑制することにより、皮膚ガンを増進するとも云われている。さらには、UVA領域の紫外線は、UVB領域の紫外線よりも皮膚深く浸透し、血管に変化を生じさせ、皮膚の早期老化を生じさせ、UVB領域の紫外線にプラスするとも報告されている。

【0006】本発明は、紫外線、特にUVA領域の紫外線を吸収する紫外線吸収剤および該紫外線吸収剤を含有

する耐紫外線性樹脂組成物の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(1)



(式中、 $M^{3+}$ はAl、Fe、Ce、Ti等の三価金属を示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ 、好ましくは $0.05 < x < 0.2$ 、特に好ましくは $0.06 \leq x \leq 0.18$ の範囲の数値を示し、 $\delta$ はカチオン格子欠陥を示す)で表され、かつ平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である、酸化亜鉛系固溶体を有効成分とする紫外線吸収剤を提供する。

【0008】さらに本発明は、式(1)の固溶体表面を、Fe、CeおよびTiの酸化物の少なくとも一種でコーティングしている紫外線吸収剤を提供する。

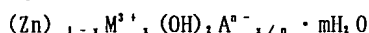
【0009】本発明はさらに、100重量部の樹脂と、0.01~10重量部の式(1)で表され、かつ平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である酸化亜鉛系固溶体とからなる耐紫外線性樹脂組成物を提供する。

【0010】本発明はさらに、式(1)で表され、かつ平均2次粒子径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ の板状で、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上である酸化亜鉛系固溶体を有効成分として含有する日焼け止め化粧料を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者は、UVA領域の紫外線を吸収する紫外線吸収剤および該紫外線吸収剤を含有する耐紫外線性樹脂組成物等を提供すべく、鋭意研究に努めた結果、 $x$ が $0 < x \leq 0.2$ の範囲にある式(1)の固溶体が、特に有用であることを見出し本発明に到達した。式(1)で表される酸化亜鉛系固溶体は、 $ZnO$ にAl等の三価金属が置換固溶した2次粒子が板状の化合物であり、結晶構造は酸化亜鉛と同じである。亜鉛以外に少量の二価金属が固溶していても差し支えない。三価金属としてはアルミニウムが最も好ましい。 $x$ の範囲は $0 < x \leq 0.2$ 、好ましい範囲は $0.05 < x < 0.2$ 特に好ましい範囲は $0.06 < x \leq 0.18$ である。

【0012】樹脂に添加したときの樹脂の透明性を良くし、あるいは化粧品として使用したときの透明性を良くするためには、1次粒子径が小さいこと、すなわちBET比表面積が大きいこと、2次粒子径が適度に小さいことが必要である。この要求を満足するためには、BET比表面積が $20 m^2/g$ 以上、好ましくは $40 m^2/g$ 以上、さらに好ましくは $60 m^2/g$ 以上であり、かつ平均2次粒子



(式中、 $M^{3+}$ はAl、Fe、Ce、Ti等の三価金属を示し、 $A^{n-}$ は $Cl^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 等の $n$ ( $n$ は1~6)価のアニオンを示し、 $x$ は $0 < x \leq 0.2$ の範囲、 $m$ は $0 \leq m \leq 2$ の範囲の数値を示す)で表されるハイドロタルサイト類またはハイドロタルサイト類と酸化亜鉛との混合物を、約 $100 \sim 170^\circ C$ 、好ましくは約 $110 \sim 150^\circ C$ で少なくとも1時間

径が $0.1 \sim 1.5 \mu m$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.0 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.7 \mu m$ の板状である式(1)の酸化亜鉛系固溶体を用いることが必要である。平均2次粒子径が $0.1 \mu m$ より小さくなると分散性が悪くなる。

【0013】本発明の紫外線吸収剤は、紫外線吸収性能をさらに向上させる、あるいは化粧品に用いた場合の色を肌色に近づける等の目的を達成するためには、Ti、FeおよびCeの酸化物の少なくとも一種で本発明固溶体の表面を被覆するのがよい。被覆量は該固溶体の重量に基づいて約 $0.1 \sim 10$ 重量%である。

【0014】本発明の紫外線吸収剤は、樹脂との相溶性、分散性を良くしたり、化粧品に用いたときの撥水性を良くしたりするために、親油性の表面処理剤で表面処理することが好ましい。表面処理剤として好ましく用いられるものを次に例示する。ステアリン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の高級脂肪酸類；前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩(アニオン系界面活性剤)；ステアリルアシッドフォスフェート、ラウリルアシッドフォスフェート、オレイルアシッドフォスフェート等のリン酸エステル類；前記リン酸エステル類のアルカリ金属塩またはエタノールアミン塩類；ポリフルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩、ポリ(パーフルオロアルキルエチルアクリレート)等のフッ素系コーティング剤類；ビニルエトキシシラン、ガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート系およびアルミニウム系カップリング剤類；グリセリンモノステアレート等の多価アルコールと脂肪酸のエステル類等。

【0015】表面処理剤による式(1)の固溶体の表面処理は、それ自体公知の湿式または乾式法により実施できる。例えば、湿式法としては、メタノール、エタノール、水等の溶媒に固溶体を分散させた系に、アルコールに溶解またはアルコールと水の混合溶液に溶解させた表面処理剤を、液体状またはエマルジョン状に加え、加熱または非加熱下に十分に混合すればよい。表面処理剤の添加量は、適宜選択できるが、該固溶体の重量に基づいて約 $0.1 \sim 10$ 重量%とするのが好ましい。表面処理後は、必要に応じ、例えば、濾過、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択実施し、最終製品形態とすることができる。

【0016】本発明の紫外線吸収剤の製造は、下記式(2)



以上水熱処理後、濾過、乾燥し、約 $300 \sim 800^\circ C$ 、好ましくは約 $400 \sim 700^\circ C$ で焼成することにより実施される。

【0017】式(2)のハイドロタルサイト類の製造は、従来公知の方法で実施できる。例えば、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛等の水溶性亜鉛塩と、塩化アルミニ

ウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄、塩化セリウム等の水溶性三価金属塩の混合水溶液を、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いて、pHを約6以上、好ましくは約7以上に保って、攪拌下に混合、反応させることにより実施できる。

【0018】式(1)の固溶体を、Ti、FeおよびCeの中から選ばれた酸化物の1種以上でコーティングする製造方法は、式(2)のハイドロタルサイト類を水に分散し、攪拌下にTi、FeおよびCeの水溶性塩の少なくとも1種を加え、加水分解させた後、ろ過、水洗、乾燥後、約300～800℃で焼成することにより実施できる。または、式(1)の固溶体を、水または少量の水を含むアルコールに分散し、攪拌下にTi、FeおよびCeの水溶性またはアルコール溶解性化合物を加え、加水分解後、固液分離または固液分離後、約300～800℃で焼成する方法により実施できる。上記コーティング条件において、加水分解の前後にNaOH等のアルカリを添加してもよい。また、Ti、FeおよびCeの水溶性塩の代わりにゾルを添加してもよい。

【0019】本発明で用いられる樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリエステル、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等の熱硬化性樹脂；EPDM、SBR、NBR、ブチルゴム、イソプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン等のゴム；アクリル繊維、アセテート繊維、ナイロン、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維等の合成繊維等を例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0020】樹脂と本発明紫外線吸収剤との混合、混練方法には特別な制約はなく、両者を均一に混合しうる任意の混合手段を採用できる。例えば、押出機、ロール、バンパリーミキサー、ホモジナイザー等である。成形方法にも特別な制約はなく、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、カレンダー成形、シートフォーミング成形、真空成形、紡糸等である。

【0021】本発明の透明で、耐紫外線性の樹脂組成物は、各種添加剤を必要に応じ添加しても良い。例えば、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、発砲剤、可塑剤、充填剤、補強剤、架橋剤、防カビ剤、粘着防止剤等を例示できる。

【0022】以下実施例に基き、本発明をより詳細に説明する。

【0023】

【実施例1】硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液 ( $Al^{3+}=0.27$ モル/リットル、 $Zn^{2+}=1.23$ モル/リットル)と、水酸化ナトリウム水溶液(4モル/リットル)を、予め2リットルの水を入れた容量3リットルの反応槽(オーバーフロー付き)に攪拌下、それぞれ100ミリリットル/分、約75ミリリットル/分定量的に供給した。水酸化ナトリウムの供給量を調節して、この反応pHを約7に保持した。また、反応温度は約30℃で行った。得られた白色沈殿を含むスラリーを、減圧ろ過後、炭酸ナトリウム水溶液で十分に洗浄した後、乳化させ、これをオートクレープに入れ、120℃で20時間水熱処理を行った。この後、ろ過、水洗し、乾燥した。

【0024】乾燥物のX線回析パターンを測定した結果、ハイドロタルサイト類であることが確かめられた。この乾燥物を粉碎後、500℃で1時間焼成した。この焼成物のX線回析パターンを測定した結果、ZnOより少し高角度側にシフトしているが、ZnOのみの回析パターンであった。したがって、この物は、ZnOにAlが固溶した化合物である。この物のBET比表面積は59m<sup>2</sup>/gであった。イソプロピルアルコール溶媒中で、超音波で5分間分散処理した後に、レーザー回析粒度分布測定器で測定した粒度分析は、平均2次粒子径が0.78μm、最大2次粒子径が2.3μmであった。化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.88}Al_{0.12}O$

この粉末100gを、エチルアルコール500ミリリットルに加え、ホモジナイザーで約10,000r.p.m.の速度で攪拌下に、2gのラウリン酸を50ミリリットルのエチルアルコールに加熱溶解した液を加え、約10分間攪拌を継続し、表面処理を行った。その後、ろ過、乾燥、粉碎した。透過率測定結果を図1に示す。

【0025】

【実施例2】実施例1において、硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液を、 $Al^{3+}=0.18$ モル/リットル、 $Zn^{2+}=1.32$ モル/リットルとする以外は同様の操作を行った。得られた乾燥物は、ハイドロタルサイトと少量の酸化亜鉛のX線回析パターンを示した。この乾燥物を粉碎後、500℃で1時間焼成した。焼成物のX線回析パターンは、ZnOより少し高角度側にシフトしているが、ZnOのみの回析パターンであった。従って、この物質は、Alが固溶したZnO系固溶体である。この固溶体のBET比表面積は52m<sup>2</sup>/g、平均2次粒子径は0.66μm、最大2次粒子径は1.81μmで、化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.88}Al_{0.12}O$

透過率測定結果を図1に示す。

【0026】

【実施例3】実施例1において、硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液を、 $Al^{3+}=0.09$ モル/リットル

ル、 $Zn^{2+}=1.41$ モル/リットルとする以外は同様の操作を行った。得られた乾燥物は、ハイドロタルサイトと酸化亜鉛のX線回折パターンを示した。この乾燥物を粉碎後、 $400^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成した。焼成物のX線回折パターンは、 $ZnO$ より少し高角度側にシフトしているが、 $ZnO$ のみの回折パターンであった。従って、この物質は、 $Al$ が固溶した $ZnO$ 系固溶体である。この固溶体のBET比表面積は $38\text{m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径は $0.94\mu\text{m}$ 、最大2次粒子径は $2.6\mu\text{m}$ で、化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.99}Al_{0.01}O$

透過率測定結果を図2に示す。

【0027】

【実施例4】実施例2で得られた、ハイドロタルサイトのX線回折パターンを示す乾燥物50gを500mlの脱イオン水に入れ、ホモジナイザーで分散後、塩化セリウム( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ )10gを溶解した200mlの脱イオン水を、ホモジナイザーで攪拌下に加えた。この後、0.2モル/リットルの $NaOH$ 水溶液を加え、pHを約8に調節した。これをろ過、水洗、乾燥後、粉碎し、 $400^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成した。この物のX線回折パターンは、少し高角度側にシフトしているが、 $ZnO$ の回折パターンと、弱い酸化セリウム $CeO_2$ の回折パターンであった。この物のBET比表面積は $56\text{m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径は $0.56\mu\text{m}$ 、最大2次粒子径は $1.81\mu\text{m}$ で、化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.99}Al_{0.01}O \cdot (CeO_2)_{0.01}$

透過率測定結果を図2に示す。

【0028】

【実施例5】実施例1において、硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液を $Al^{3+}=0.09$ モル/リットル、 $Zn^{2+}=0.91$ モル/リットルとし、反応pHを約11とする以外は同様の操作を行った。得られた乾燥物は、ハイドロタルサイトと少量の酸化亜鉛のX線回折パターンを示した。この乾燥物100gを、約2リットルの水にホモジナイザーを用いて分散させた後、ホモジナイザーで攪拌下に、10gの $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ を溶解した水溶液100ミリリットルを加え、約30分間攪拌した。その後、濾過、水洗、乾燥、粉碎し、 $400^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成した。この焼成物は、肌色に近い色を示し、X線回折パターンは、 $ZnO$ より少し高角度にシフトしているが、 $ZnO$ のみの回折パターンであった。従ってこの物質は、 $Al$ と $Fe$ が固溶した $ZnO$ 系固溶体

塩化ビニル樹脂

ジオクチルフタレート

ステアリン酸カルシウム

ステアリン酸亜鉛

紫外線吸収剤

上記配合物を均一に混合後、オープンロールを用い $170^{\circ}\text{C}$ で3分間混練した。混練して得られたシートを、ブ

である。この固溶体のBET比表面積は $39\text{m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径は $0.72\mu\text{m}$ 、最大2次粒子径は $1.8\mu\text{m}$ で、化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.99}Al_{0.01}Fe_{0.01}O$

透過率の測定結果を図2に示す。

【0029】

【比較例1】硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液を、 $Al^{3+}=0.5$ モル/リットル、 $Zn^{2+}=1.0$ モル/リットルとする以外は、実施例1と同様に操作して反応、水熱処理等を行った。得られた乾燥物は、ハイドロタルサイトのX線回折パターンを示した。化学分析結果は次の通りであった。

$Zn_{0.97}Al_{0.03}(OH)_2(CO_3)_{0.03} \cdot 0.33H_2O$

この乾燥物を粉碎後、 $600^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成した。この物のX線回折パターンを測定した結果、 $ZnO$ より少し高角度側にシフトしているが、 $ZnO$ のみの回折パターンであった。したがって、この物は、 $ZnO$ に $Al$ が固溶した化合物である。この物のBET比表面積は $110\text{m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径が $0.45\mu\text{m}$ 、最大2次粒子径が $1.6\mu\text{m}$ であった。化学組成は次の通りであった。

$Zn_{0.97}Al_{0.03}O$

透過率測定結果を図1に示す。

【0030】

【比較例2】実施例1において、硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液を、 $Al^{3+}=0.33$ モル/リットル、 $Zn^{2+}=1.17$ モル/リットルとする以外は同様にして反応、水熱処理等を行った。得られた乾燥物は、ハイドロタルサイトのX線回折パターンを示した。乾燥物を粉碎後、 $500^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成した。この焼成物のX線回折パターンは、 $ZnO$ より少し高角度側にシフトしているが、 $ZnO$ のみの回折パターンであった。従って、この物質は、 $Al$ が固溶した $ZnO$ 系固溶体である。この固溶体のBET比表面積は $78\text{m}^2/\text{g}$ 、平均2次粒子径は $0.87\mu\text{m}$ 、最大2次粒子径は $2.1\mu\text{m}$ で、化学組成は次の通りであった。透過率測定結果を図1に示す。

$Zn_{0.99}Al_{0.01}O$

【UV吸収スペクトルの測定】実施例1、2、3、4および5、比較例1および2で得られた $ZnO$ 系固溶体及び亜鉛華1号を、紫外線吸収剤として、それぞれ下記処方

100重量部

50重量部

1重量部

0.4重量部

0.1重量部

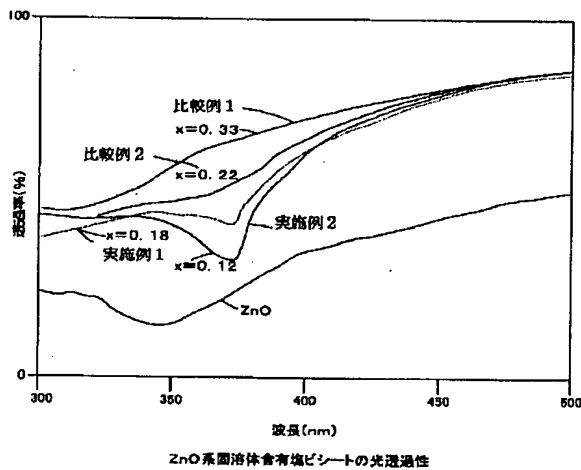
レス成形機を用いて、予熱を $165^{\circ}\text{C}$ で5分間行った後、約 $120\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で5分間成型し、厚さ

1. 0 mmのシートを作成した。このシートについて、分光光度計により波長300～500 nmの透過率を、ZnO固溶体を含まない塩ビシートを対照に用い測定した。その結果を図1及び図2に示す。この結果から、固溶体Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Oのxの範囲が0.2以下、より具体的には0.18～0.06において、約380 nmに紫外線吸収の極大値があり、然も、透明性も良いことが判る。これは、ZnOの吸収極大が340 nmであるのに対し、約40 nm長波長にあり、ZnOよりもUVA(320～400)領域の紫外線吸収が優れていることを示す。xが0.2を超え、より具体的には0.22より大きいと、UVAの吸収が悪い。xが0.04以下になると、透明性が低下してくるとともに、紫外線の吸収極大が短波長にシフトする傾向にある。従って、紫外線吸収剤としては、x=0.18～0.06の範囲にあることが最も好ましい。特に好ましいのは、x=0.12前後である。

【0031】

【実施例6】実施例2で得られたZnO系固溶体粉末1

【図1】



ZnO系固溶体含有塩ビシートの光透過性

00 gを、約1リットルのエチルアルコールに加え、ホモジナイザーで均一に分散後、高速攪拌下に、2 gのラウリン酸を溶解した約50ミリリットルのエチルアルコールを加え、表面処理を行った。約10分間さらに攪拌後、濾過、水洗、乾燥、粉碎した。この粉末は、水に加えると水の表面に浮き、優れた撥水性を示した。また、この粉末の一部を採り手で伸ばすと、良好な滑り性を示した。

【0032】

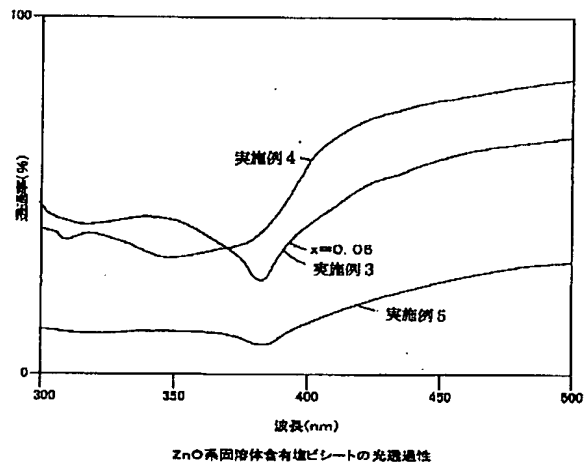
10 【発明の効果】本発明によれば、透明性（可視光線透過率が高い）と紫外線吸収性、特にUVA紫外線吸収性の両方に優れ、且つ、分散性および伸びの良い無毒性の無機の紫外線吸収剤、該吸収剤を利用した耐紫外線性樹脂組成物、日焼け止め化粧料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例、比較例の透過率測定結果を示すグラフである。

【図2】各実施例、比較例の透過率測定結果を示すグラフである。

【図2】



ZnO系固溶体含有塩ビシートの光透過性

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 08 K 3/22  
7/00  
9/02  
9/04  
C 08 L 101/00

C 08 K 3/22  
7/00  
9/02  
9/04  
C 08 L 101/00

Fターム(参考) 4C083 AB211 BB46 CC19 EE17  
FF01  
4G002 AA06 AD02 AE05  
4G047 AA04 AB04 AB05 AC03 AD04  
CA05 CB08 CB09 CC03 CD04  
4J002 AC061 AC071 AC081 BB031  
BB061 BB121 BB151 BB171  
BB181 BB271 BC031 BC041  
BD041 BF031 BG051 BG061  
BN151 CC031 CC181 CD001  
CF001 CF011 CF061 CF211  
CG001 CL001 DE097 DE106  
DE117 DE137 DE147 FB076  
FB086 FB096 FB166 FB236  
FB246 FD056 GB00